

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004205

International filing date: 10 March 2005 (10.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-067174  
Filing date: 10 March 2004 (10.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

11. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 3月10日

出願番号  
Application Number: 特願2004-067174

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

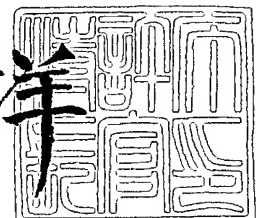
JP 2004-067174

出願人  
Applicant(s): 株式会社アルバック

2005年 4月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号 出証特2005-3036045

【書類名】 特許願  
【整理番号】 K030269  
【提出日】 平成16年 3月10日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 21/205  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県山武郡山武町横田 5 2 3 株式会社アルバック 千葉超材  
                            料研究所内  
    【氏名】 北添 牧子  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県山武郡山武町横田 5 2 3 株式会社アルバック 千葉超材  
                            料研究所内  
    【氏名】 大園 修司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県山武郡山武町横田 5 2 3 株式会社アルバック 千葉超材  
                            料研究所内  
    【氏名】 伊藤 博巳  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県山武郡山武町横田 5 2 3 株式会社アルバック 千葉超材  
                            料研究所内  
    【氏名】 斎藤 一也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県山武郡山武町横田 5 2 3 株式会社アルバック 千葉超材  
                            料研究所内  
    【氏名】 浅利 伸  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000231464  
    【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地  
    【氏名又は名称】 株式会社アルバック  
【代理人】  
    【識別番号】 100060025  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 北村 欣一  
    【電話番号】 03-3503-7811  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100126561  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 原嶋 成時郎  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 012449  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0400555

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

基板が載置される反応容器内に配置した触媒体と、前記触媒体に電流を通電して該触媒体を加熱させるための加熱用電源とを備え、排気された前記反応容器内に原料ガスを導入し、前記加熱用電源からの通電によって加熱された前記触媒体により原料ガスを分解して前記基板に堆積膜を形成させる成膜過程により、前記反応容器の内壁及び／又は前記反応容器内に配置された部材に付着した付着膜を、クリーニングガスによってクリーニングする触媒 CVD 装置のクリーニング方法であって、

前記加熱用電源を含む前記触媒体への給電回路全体を、前記反応容器と電気的に絶縁した状態として、

排気された前記反応容器内にクリーニングガスを導入して前記加熱用電源からの通電によって前記触媒体を加熱し、この加熱によってクリーニングガスを分解し、生成された活性種を前記付着膜と反応させて該付着膜を除去する際に、前記給電回路全体に前記反応容器の電位に対して適切な極性で適切な値の直流バイアス電圧を印加する、

ことを特徴とする触媒 CVD 装置のクリーニング方法。

**【請求項 2】**

基板が載置される反応容器内に配置した触媒体と、前記触媒体に電流を通電して該触媒体を加熱させるための加熱用電源とを備え、排気された前記反応容器内に原料ガスを導入し、前記加熱用電源からの通電によって加熱された前記触媒体により原料ガスを分解して前記基板に堆積膜を形成させる成膜過程により、前記反応容器の内壁及び／又は前記反応容器内に配置された部材に付着した付着膜を、クリーニングガスによってクリーニングする触媒 CVD 装置のクリーニング方法であって、

前記加熱用電源を含む前記触媒体への給電回路全体を、前記反応容器と電気的に絶縁した状態として、前記反応容器の外に設けたクリーニングガス分解用容器内に導入したクリーニングガスをガス分解手段により分解し、

前記クリーニングガスの分解によって生成された活性種を排気された前記反応容器内に導入し、かつ前記加熱用電源からの通電によって前記触媒体を加熱して、前記活性種を前記付着膜と反応させて該付着膜を除去する際に、前記給電回路全体に前記反応容器の電位に対して適切な極性で適切な値の直流バイアス電圧を印加する、

ことを特徴とする触媒 CVD 装置のクリーニング方法。

**【請求項 3】**

前記クリーニングガスは、ハロゲンを含むガスである、

ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の触媒 CVD 装置のクリーニング方法。

**【請求項 4】**

前記クリーニングガスに水素 ( $H_2$ ) を混合する、

ことを特徴とする請求項 1、2 又は 3 に記載の触媒 CVD 装置のクリーニング方法。

**【請求項 5】**

基板が載置される反応容器内に配置した触媒体と、前記触媒体に電流を通電して該触媒体を加熱させるための加熱用電源とを備え、排気された前記反応容器内に原料ガスを導入し、前記加熱用電源からの通電によって加熱された前記触媒体により原料ガスを分解して前記基板に堆積膜を形成させる触媒 CVD 装置において、

前記加熱用電源を含む前記触媒体への給電回路全体を前記反応容器と電気的に絶縁すると共に前記給電回路全体にバイアス電圧を印加する直流電源を接続し、前記反応容器にクリーニングガスの導入口を設けた、

ことを特徴とする触媒 CVD 装置。

**【請求項 6】**

基板が載置される反応容器内に配置した触媒体と、前記触媒体に電流を通電して該触媒体を加熱させるための加熱用電源とを備え、排気された前記反応容器内に原料ガスを導入し、前記加熱用電源からの通電によって加熱された前記触媒体により原料ガスを分解して前記基板に堆積膜を形成させる触媒 CVD 装置において、

前記加熱用電源を含む前記触媒体への給電回路全体を前記反応容器と電氣的に絶縁すると共に前記給電回路全体にバイアス電圧を印加する直流電源を接続し、前記反応容器にクリーニングガス分解用容器を介してクリーニングガスの導入口を設けた、ことを特徴とする触媒 C V D 装置。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】触媒CVD装置のクリーニング方法及びその触媒CVD装置

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、加熱したタングステン等の触媒体を触媒として原料ガスを分解して基板に堆積膜を形成させる成膜過程により、反応容器の内壁及び／又は反応容器内に配置された部材に付着した付着膜を、クリーニングガスによってクリーニングする触媒CVD装置のガスクリーニング方法及びその触媒CVD装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

各種半導体デバイスやLCD（液晶ディスプレイ）等を製造する際において、基板上に薄膜を成膜する方法として例えばCVD法（化学気相成長法）が従来より用いられている。CVD法としては、熱CVD法、プラズマCVD法などが従来より知られているが、近年、加熱したタングステン等の素線（以下、触媒体という）を触媒として、この触媒体による触媒作用により反応室内に供給される原料ガスを分解することによって基板に膜を堆積させる触媒CVD法（Cat-CVD法又はホットワイヤCVD法とも呼ばれている）が実用化されている。

## 【0003】

触媒CVD法は、熱CVD法に比べて低温で成膜を行うことができ、また、プラズマCVD法のようにプラズマの発生によって基板にダメージが生じる等の問題もないので、次世代の半導体デバイスや表示デバイス（LCDなど）等の成膜方法として注目されている。

## 【0004】

ところで、触媒CVD法によって成膜を行う触媒CVD装置では、熱CVD装置やプラズマCVD装置と同様に、成膜過程で分解された原料ガスが基板に堆積膜を形成する際に、分解された原料ガスの一部は反応容器の内壁や基板載置台等にも膜として付着する。これらの付着した膜が堆積するとやがて剥離して反応容器内を浮遊し、基板に付着することによって処理品質の低下を招くことになる。

## 【0005】

このため、適宜なタイミングで反応容器の内壁や基板載置台等に付着した膜（以下、付着膜という）を除去する必要がある。この付着膜を除去するin situ（その場）クリーニング方法として、従来、ハロゲン元素を含有するクリーニングガス（HF、NF<sub>3</sub>、SF<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、ClF<sub>3</sub>など）を反応容器内に導入し、加熱した触媒体（発熱体）による上記クリーニングガスの分解によって、発生するハロゲン含有ラジカル種を上記付着膜と反応させて除去する方法が一般に採用されている。

## 【0006】

しかしながら、上記した従来のクリーニング方法では、原料ガスの分解に用いる加熱したタングステン等の触媒体を上記クリーニングガスの分解にも用いるため、このときに発生するハロゲン含有ラジカル種の一部と触媒体とが反応して該触媒体がエッチング（腐食劣化）されることにより、クリーニング後に成膜しようとする所定の発熱特性が得られず、膜の堆積速度の再現性が損なわれてしまう等の問題があった。

## 【0007】

このため、上記のような問題を解決するために、タングステン等の触媒体（発熱体）を2000℃以上に加熱して触媒体とクリーニングガスとの反応にともなう触媒体のエッチング（腐食劣化）を抑制するようにしたクリーニング方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

【特許文献1】特開2001-49436号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

ところで、上記した特許文献1のクリーニング方法では、タングステン等の触媒体（発熱体）を2000℃以上に加熱する必要があるため、2000℃以上に加熱された触媒体自体の蒸発による劣化や、この蒸発にともなう触媒体の構成元素によって反応容器（処理室）内が汚染されるおそれがあった。

#### 【0009】

また、触媒体を2000℃以上に加熱することにより、触媒体付近に設けられる構成部材や反応容器の内壁も触媒体からの輻射熱によって高温になるので、耐熱性を有し、かつ熱による放出ガスの少ない部材を用いる必要があり、使用できる部材が限定されコストが高くなる等の問題があった。

#### 【0010】

そこで本発明は、触媒体を2000℃以上に加熱することなく、かつクリーニングガスによる触媒体の腐食劣化を抑制して、良好なクリーニングを低コストで行うことができる触媒CVD装置のクリーニング方法及びその触媒CVD装置を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

上記目的を達成するために請求項1に記載の発明は、基板が載置される反応容器内に配置した触媒体と、前記触媒体に電流を通電して該触媒体を加熱させるための加熱用電源とを備え、排気された前記反応容器内に原料ガスを導入し、前記加熱用電源からの通電によって加熱された前記触媒体により原料ガスを分解して前記基板に堆積膜を形成させる成膜過程により、前記反応容器の内壁及び／又は前記反応容器内に配置された部材に付着した付着膜を、クリーニングガスによってクリーニングする触媒CVD装置のクリーニング方法であって、前記加熱用電源を含む前記触媒体への給電回路全体を、前記反応容器と電気的に絶縁した状態として、排気された前記反応容器内にクリーニングガスを導入して前記加熱用電源からの通電によって前記触媒体を加熱し、この加熱によってクリーニングガスを分解し、生成された活性種を前記付着膜と反応させて該付着膜を除去する際に、前記給電回路全体に前記反応容器の電位に対して適切な極性で適切な値の直流バイアス電圧を印加することを特徴としている。

#### 【0012】

また、請求項2に記載の発明は、基板が載置される反応容器内に配置した触媒体と、前記触媒体に電流を通電して該触媒体を加熱させるための加熱用電源とを備え、排気された前記反応容器内に原料ガスを導入し、前記加熱用電源からの通電によって加熱された前記触媒体により原料ガスを分解して前記基板に堆積膜を形成させる成膜過程により、前記反応容器の内壁及び／又は前記反応容器内に配置された部材に付着した付着膜を、クリーニングガスによってクリーニングする触媒CVD装置のクリーニング方法であって、前記加熱用電源を含む前記触媒体への給電回路全体を、前記反応容器と電気的に絶縁した状態として、前記反応容器の外に設けたクリーニングガス分解用容器内に導入したクリーニングガスをガス分解手段により分解し、前記クリーニングガスの分解によって生成された活性種を排気された前記反応容器内に導入し、かつ前記加熱用電源からの通電によって前記触媒体を加熱して、前記活性種を前記付着膜と反応させて該付着膜を除去する際に、前記給電回路全体に前記反応容器の電位に対して適切な極性で適切な値の直流バイアス電圧を印加することを特徴としている。

#### 【0013】

また、請求項5に記載の発明は、基板が載置される反応容器内に配置した触媒体と、前記触媒体に電流を通電して該触媒体を加熱させるための加熱用電源とを備え、排気された前記反応容器内に原料ガスを導入し、前記加熱用電源からの通電によって加熱された前記触媒体により原料ガスを分解して前記基板に堆積膜を形成させる触媒CVD装置において、前記加熱用電源を含む前記触媒体への給電回路全体を前記反応容器と電気的に絶縁すると共に前記給電回路全体にバイアス電圧を印加する直流電源を接続し、前記反応容器にクリーニングガスの導入口を設けたことを特徴としている。

## 【0014】

また、請求項6に記載の発明は、基板が載置される反応容器内に配置した触媒体と、前記触媒体に電流を通電して該触媒体を加熱させるための加熱用電源とを備え、排気された前記反応容器内に原料ガスを導入し、前記加熱用電源からの通電によって加熱された前記触媒体により原料ガスを分解して前記基板に堆積膜を形成させる触媒CVD装置において、前記加熱用電源を含む前記触媒体への給電回路全体を前記反応容器と電氣的に絶縁すると共に前記給電回路全体にバイアス電圧を印加する直流電源を接続し、前記反応容器にクリーニングガス分解用容器を介してクリーニングガスの導入口を設けたことを特徴としている。

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明によるクリーニング方法によれば、触媒体を2000℃以上に加熱しなくてもクリーニングガスによる触媒体の腐食劣化を抑制することができ、かつ反応容器の内壁等に付着した付着膜を除去することができる。

## 【0016】

また、クリーニングガスによる触媒体の腐食劣化が抑制されることによって、成膜時においても安定して良好な膜を基板上に堆積（成膜）することができる。

## 【0017】

更に、クリーニング時に触媒体を2000℃以上に加熱する必要がないので、触媒体自体の蒸発による劣化や、この蒸発にともなう触媒体の構成要素によって反応容器内が汚染されることもなく、また、融点の低い安価な部材を使用することができるのでコストの低減を図ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0018】

以下、本発明を図示の実施形態に基づいて説明する。

## 〈実施形態1〉

図1は、本発明の実施形態1に係るクリーニング方法によってクリーニングを行う触媒CVD装置を示す概略構成図である。この触媒CVD装置1の反応容器2内には、基板（不図示）が載置される基板載置台3と、反応容器2内に供給される原料ガスを加熱して分解するための触媒作用を有する直径0.5mmのタングステン線からなる触媒体4が設けられている。なお、触媒体4は、クリーニング時には反応容器2内に供給されるクリーニングガスを加熱する。

## 【0019】

反応容器2には、反応容器2のクリーニング時にはクリーニングガスを供給し、成膜時には原料ガスを供給するためのガス供給系（不図示）が接続されているガス供給口2aと、反応容器2を排気してその内部の圧力を調整するためのガス排気系（不図示）が接続されているガス排気口2bが設けられている。

## 【0020】

触媒体4には、導線5a、5bを介して加熱用電源（直流電源）6が接続されており、加熱用電源6から定電流制御された直流電圧が印加されることによって抵抗加熱される。一端側が加熱用電源6の各端子6a、6bに接続されている各導線5a、5bは、絶縁部材7a、7bによって反応容器2と電氣的に絶縁されており、また、反応容器2と加熱用電源6は接地されている。よって、加熱用電源6と各導線5a、5bは、反応容器2に対して電氣的に絶縁されている。本実施形態では、加熱用電源6と各導線5a、5bによって、触媒体4への給電回路全体が構成されている。なお、この加熱用電源6は、定電流制御された交流電源でもよい。

## 【0021】

また、加熱用電源6と触媒体4を電氣的に接続する一方の導線5bには、加熱用電源6から触媒体4に印加される電位を制御するための定電圧電源（直流電源）8が抵抗9を介して接続されている。定電圧電源8内には極性を切り換えるための切換えスイッチ8aを



有しており、接続されている制御装置 10 からの制御信号によって出力されるバイアス電圧の極性を切り換えることができる。よって、定電圧電源 8 は制御装置 10 からの制御信号によって、所望の極性（正極性又は負極性）と電位値に制御されたバイアス電圧を抵抗 9 を介して導線 5 b に印加して、加熱用電源 6 から触媒体 4 に印加する電位（加熱用電源 6 の端子間発生電圧）を制御することができる（詳細は後述する）。

次に、上記した触媒 CVD 装置 1 による成膜処理動作及び本実施形態における in situ（その場）クリーニング方法について説明する。

#### 【0022】

上記した触媒 CVD 装置 1 で成膜処理を行うときには、ゲートバルブ（不図示）を介して反応容器 2 内に基板（不図示）を搬入し、基板載置台 3 上に載置する。そして、ガス供給系（不図示）からガス供給口 2 a を通して反応容器 2 内に原料ガス（例えば、 $\text{SiH}_4$  と  $\text{H}_2$  の混合ガス）を導入し、ガス排気系（不図示）によりガス排気口 2 b を通して反応容器 2 内を排気して所定の圧力に調整する。そして、加熱用電源 6 から導線 5 a、5 b を介して触媒体 4 に直流電圧を印加して抵抗加熱し、触媒体 4 を所定温度（本実施形態では、 $1700^\circ\text{C}$  程度）に加熱して周囲の反応ガスを分解することによって、基板（不図示）上に薄膜を成膜する。そして、上記した成膜処理を繰り返すことにより、分解された反応ガスの一部は反応容器 2 の内壁や基板載置台 3 等にも堆積膜として付着する。このため、触媒 CVD 装置は所定稼動時間毎に反応容器 2 内をクリーニングする必要がある。

#### 【0023】

以下、反応容器 2 の内壁や基板載置台 3 等に付着した付着膜を除去するクリーニング方法について説明する。

#### 【0024】

ガス供給系（不図示）の切換え操作によってからガス供給口 2 a を通して反応容器 2 内にクリーニングガス（本実施形態では、ハロゲン含有ガスとしての  $\text{NF}_3$ （三フッ化窒素）と還元性ガスとしての  $\text{H}_2$ （水素）の混合ガス）を導入し、ガス排気系（不図示）によりガス排気口 2 b を通して反応容器 2 内を排気して所定の圧力に調整する。そして、加熱用電源 6 から導線 5 a、5 b を介して触媒体 4 に直流電圧を印加して抵抗加熱し、触媒体 4 を所定温度に加熱して周囲のクリーニングガスを分解し、発生するハロゲン含有ラジカル種によって反応容器 2 の内壁や基板載置台 3 等に付着した付着膜を除去（エッチング）して、ガス排気口 2 b を通して排出する。

#### 【0025】

なお、このクリーニング時におけるクリーニング条件は、反応容器 2 内の圧力： $6.5\text{ Pa}$ 、触媒体 4 の加熱温度： $1700^\circ\text{C}$  程度、 $\text{NF}_3$  と  $\text{H}_2$  のそれぞれの流量： $20\text{ sccm}$ 、触媒体 4 の直径： $0.5\text{ mm}$  である。

#### 【0026】

上記のクリーニング時において、定電圧電源 8 から導線 5 b に直流バイアス電圧を印加した場合とこのバイアス電圧を印加しない場合における、加熱用電源 6 の端子間発生電圧（加熱用電源 6 から触媒体 4 に印加する電位）の変化を調べたところ、図 2 に示すような結果が得られた。なお、図 2 において、a は定電圧電源 8 からバイアス電圧を印加しない場合、b は定電圧電源 8 から  $+120\text{ V}$  のバイアス電圧を印加した場合、c は定電圧電源 8 から  $-180\text{ V}$  のバイアス電圧を印加した場合である。いずれの場合においても、反応容器 2 の内壁や基板載置台 3 等に付着した付着膜は良好に除去された。

#### 【0027】

図 2 に示す結果から明らかなように、定電圧電源 8 からバイアス電圧を印加しない場合（図 2 の a）には、上記クリーニングが経過（進行）するにつれて、加熱用電源 6 の端子間発生電圧が上昇（約  $68\text{ V}$  から約  $77.5\text{ V}$ ）した。これは、上記クリーニング時にクリーニングガスの分解によって発生したハロゲン含有ラジカル種によって触媒体 4 がエッチング（腐食劣化）されて該触媒体 4 の径が小さくなることにより、その電気抵抗が大きくなることによるものと考察される。

#### 【0028】

一方、定電圧電源 8 から +120 V のバイアス電圧を印加した場合（図 2 の b）には、上記クリーニングが経過（進行）しても加熱用電源 6 の端子間発生電圧の上昇は小さく（約 81 V から約 84 V）、触媒体 4 のエッチング（腐食劣化）が抑制されたことによるものと考察される。

【0029】

また、定電圧電源 8 から -180 V のバイアス電圧を印加した場合（図 2 の c）には、上記クリーニングが経過（進行）するにつれて、加熱用電源 6 の端子間発生電圧が少し上昇（約 78 V から約 82.5 V）し、触媒体 4 がエッチング（腐食劣化）されたものと考察される。

【0030】

また、本実施形態において、クリーニングガスとして  $\text{NF}_3$ （三フッ化窒素）と  $\text{Ar}$ （アルゴン）の混合ガスを使用した場合においても前記同様に、定電圧電源 8 から導線 5 b に直流バイアス電圧を印加した場合とこのバイアス電圧を印加しない場合における、加熱用電源 6 の端子間発生電圧（加熱用電源 6 から触媒体 4 に印加する電位）の変化を調べたところ、図 3 に示すような結果が得られた。なお、図 3 において、a は定電圧電源 8 からバイアス電圧を印加しない場合、b は定電圧電源 8 から +120 V のバイアス電圧を印加した場合、c は定電圧電源 8 から -180 V のバイアス電圧を印加した場合である。いずれの場合においても、反応容器 2 の内壁や基板載置台 3 等に付着した付着膜は良好に除去された。

【0031】

なお、このクリーニング時におけるクリーニング条件は、反応容器 2 内の圧力：65 Pa、触媒体 4 の加熱温度：1700℃程度、 $\text{NF}_3$  と  $\text{Ar}$  のそれぞれの流量：20 sccm、触媒体 4 の直径：0.5 mm とした。

【0032】

図 3 に示す結果から明らかなように、定電圧電源 8 からバイアス電圧を印加しない場合（図 3 の a）には、上記クリーニングが経過（進行）するにつれて、加熱用電源 6 の端子間発生電圧が上昇（約 100 V から約 110 V）し、触媒体 4 がエッチング（腐食劣化）されたものと考察される。

【0033】

また、定電圧電源 8 から +120 V のバイアス電圧を印加した場合（図 3 の b）には、上記クリーニングが経過（進行）するにつれて、加熱用電源 6 の端子間発生電圧が上昇（約 82 V から約 100 V）し、触媒体 4 がエッチング（腐食劣化）されたものと考察される。

【0034】

一方、定電圧電源 8 から -180 V のバイアス電圧を印加した場合（図 3 の c）には、上記クリーニングが経過（進行）しても加熱用電源 6 の端子間発生電圧の上昇はほとんどなく、触媒体 4 のエッチング（腐食劣化）が抑制されたことによるものと考察される。

【0035】

図 2、図 3 に示したような結果が得られたことについて、本発明者は以下のように推察している。即ち、定電圧電源 8 からバイアス電圧を印加することにより、触媒体 4 表面の吸着種を還元又は酸化する駆動力の程度に対応する触媒体 4 中の d 電子及び吸着種からの供与電子の受容軌道（d-空孔）のエネルギーレベル（触媒体 4 のフェルミ準位と関連がある）が変化し、触媒体 4 表面に吸着しているハロゲン系ラジカル種（及び  $\text{H}_2$  のような還元剤）と触媒体 4 との間の表面反応（エッチング発生又はエッチング抑制）の速度を変化させているものと推察している。

【0036】

よって、図 2 に示したクリーニングガス（ $\text{NF}_3$  と  $\text{H}_2$  の混合ガス）の場合には、定電圧電源 8 から +120 V のバイアス電圧を印加したときに触媒体 4 のエッチング（腐食劣化）が抑制され、図 3 に示したクリーニングガス（ $\text{NF}_3$  と  $\text{Ar}$  の混合ガス）の場合には、定電圧電源 8 から -180 V のバイアス電圧を印加したときに触媒体 4 のエッチング（腐

食劣化)が抑制された。

#### 【0037】

このように、触媒体4の加熱用電源6、導線5a、5bを反応容器2と電氣的に絶縁状態にし、定電圧電源8から適切な極性で適切な値のバイアス電圧を、加熱用電源6の端子間発生電圧(加熱用電源6から触媒体4に印加する電位)に印加することにより、クリーニングガスによる触媒体4の腐食劣化を抑制し、かつクリーニングガスによって反応容器2の内壁や基板載置台3等に付着した付着膜を良好に除去することができる。

#### 【0038】

また、クリーニングガスによる触媒体4の腐食劣化が抑制されることによって、成膜時においても安定して良好な膜を基板上に堆積(成膜)することができる。

#### 【0039】

更に、クリーニング時に上記した従来例のように触媒体4を2000℃以上に加熱する必要がないので、触媒体4自体の蒸発による劣化や、この蒸発にともなう触媒体4の構成要素によって反応容器2内が汚染されることもなく、また、融点の低い安価な部材を使用することができるのでコストの低減を図ることができる。

#### 〈実施形態2〉

本実施形態では、図1に示した触媒CVD装置1を用い、クリーニングガスとして“NF<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガス”と“NF<sub>3</sub>とArの混合ガス”をそれぞれ使用した場合における、クリーニング時での加熱用電源6の端子間発生電圧(加熱用電源6から触媒体4に印加する電位)の変化を調べた。図4にその結果を示す。なお、本実施形態では、定電圧電源8から加熱用電源6の端子間発生電圧にバイアス電圧は印加していない。

#### 【0040】

本実施形態におけるクリーニング条件は、反応容器2内の圧力:10Pa、触媒体4の加熱温度:1700℃程度、NF<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>のそれぞれの流量:20sccm、NF<sub>3</sub>とArのそれぞれの流量:20sccm、触媒体4の直径:0.7mmとした。図4において、aはNF<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスの場合、bはNF<sub>3</sub>とArの混合ガスの場合である。

#### 【0041】

図4に示す結果から明らかなように、クリーニングガスとしてNF<sub>3</sub>とArの混合ガスを使用した場合よりもNF<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスを使用した場合の方が、上記クリーニングの経過(進行)における加熱用電源6の端子間発生電圧の上昇は大幅に小さく、触媒体4のエッチング(腐食劣化)が抑制されたことによるものと考察される。

#### 【0042】

図4に示した結果について、本発明者は以下のように推察している。即ち、クリーニングガスとしてNF<sub>3</sub>とArの混合ガスを使用した場合には、加熱した触媒体(タングステン線)4にNF<sub>3</sub>が接触分解して発生したフッ素含有ラジカル種の一部が、触媒体4自体を還元剤としてフッ化タングステン(WF<sub>x</sub>;通常は $x \leq 6$ )を生成しようとする反応経路が存在するため、触媒体4のエッチング(腐食劣化)が進行するものと推察される。

#### 【0043】

一方、クリーニングガスとしてNF<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスを使用した場合には、加熱した触媒体(タングステン線)4にH<sub>2</sub>が接触分解して発生した水素ラジカルも存在する。よって、この水素ラジカルが上記フッ素含有ラジカル種に対して触媒体4とは競争的な還元剤として作用するため、代替的にフッ化水素(HF)を生成する反応経路も形成されることで、結果的に触媒体4のエッチング(腐食劣化)が抑制されるものと推察される。

#### 【0044】

また、実施形態1の場合よりも反応容器2内の圧力を小さくしていることも、触媒体4のエッチング(腐食劣化)の抑制に寄与しているものと推察される。

#### 【0045】

このように、クリーニングガスとしてNF<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスを使用することによっても、触媒体4のエッチング(腐食劣化)を抑制することができる。

#### 〈実施形態3〉

図5は、本実施形態に係るガスクリーニング方法によってクリーニングを行う触媒CVD装置を示す概略構成図である。なお、図1に示した触媒CVD装置と同一機能を有する部材には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【0046】

この触媒CVD装置20は、反応容器2の外側にクリーニングガスを分解するためのクリーニングガス分解用容器11を接続している。クリーニングガス分解用容器11には、RFプラズマやマイクロ波プラズマ等のプラズマ発生装置12が設置されており、導入されるクリーニングガス( $\text{NF}_3$ とArの混合ガス)をプラズマ分解してハロゲン含有ラジカル種を発生させることができる。なお、導入されるクリーニングガスの分解手段としては、プラズマ以外にも他の方法を用いてもよい。他の構成は、図1に示した実施形態1の触媒CVD装置と同様である。

【0047】

以下、本実施形態におけるin situ (その場) ガスクリーニング方法について説明する。

【0048】

先ず、ガス排気系(不図示)によりガス排気口2bを通して反応容器2内を排気して所定の圧力に調整する。そして、加熱用電源6から導線5a、5bを介して触媒体4に直流電圧を印加して抵抗加熱し、触媒体4を所定温度(1700℃程度)に加熱する。

【0049】

そして、クリーニングガス分解用容器11内にクリーニングガス(本実施形態では $\text{NF}_3$ とArの混合ガス)を導入する。そして、導入されるクリーニングガス( $\text{NF}_3$ とArの混合ガス)をプラズマ発生装置12によりプラズマ分解してハロゲン含有ラジカル種を発生させ、前記ハロゲン含有ラジカル種を反応容器2内に供給し、反応容器2の内壁や基板載置台3等に付着した付着膜を除去(エッチング)して、ガス排気口2bを通して排出する。

【0050】

この際、実施形態1と同様に、制御装置10の制御によって定電圧電源8から適切な極性で適切な値のバイアス電圧を、加熱用電源6の端子間発生電圧(加熱用電源6から触媒体4に印加する電位)に印加する。これにより、実施形態1で説明したように触媒体4の前記ハロゲン含有ラジカル種による腐食劣化を抑制することができる。

【0051】

また、本実施形態のクリーニング時において、ガス供給口2aを通して反応容器2内に還元性ガスとしての $\text{H}_2$ を導入することにより、実施形態2で説明したように触媒体4の前記ハロゲン含有ラジカル種による腐食劣化をより良好に抑制することができる。なお、本実施形態では、 $\text{H}_2$ を導入ガス供給口2aから反応容器2内に供給したが、クリーニングガス分解用容器11にクリーニングガスとともに $\text{H}_2$ を導入して、クリーニングガス分解用容器11を通して反応容器2内に供給するようにしてもよい。

【0052】

このように、反応容器2の外部に設けたクリーニングガス分解用容器11内でクリーニングガスを分解し、発生したハロゲン含有ラジカル種を反応容器2内に供給して付着膜を除去することにより、反応容器2内の加熱された触媒体4でクリーニングガスを分解する実施形態1の場合よりも効率よく付着膜を除去することができ、クリーニング時間を短縮することができる。

【0053】

また、上記した各実施形態では、クリーニングガスとして $\text{NF}_3$ を使用した。これ以外にも、例えば $\text{HF}$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{ClF}_3$ などのハロゲン含有ガスを使用することもできる。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】 本発明の実施形態1に係るクリーニング方法によってクリーニングを行う触

触媒 CVD 装置を示す概略構成図。

【図 2】クリーニングガスとして“ $\text{NF}_3$ と $\text{H}_2$ の混合ガス”の混合ガスを使用したときの、バイアス電圧を印加した場合と印加しない場合における加熱用電源の端子間発生電圧の変化を示す図。

【図 3】クリーニングガスとして“ $\text{NF}_3$ と $\text{Ar}$ の混合ガス”の混合ガスを使用したときの、バイアス電圧を印加した場合と印加しない場合における加熱用電源の端子間発生電圧の変化を示す図。

【図 4】クリーニングガスとして“ $\text{NF}_3$ と $\text{H}_2$ の混合ガス”又は“ $\text{NF}_3$ と $\text{Ar}$ の混合ガス”を使用したときの、加熱用電源の端子間発生電圧の変化を示す図。

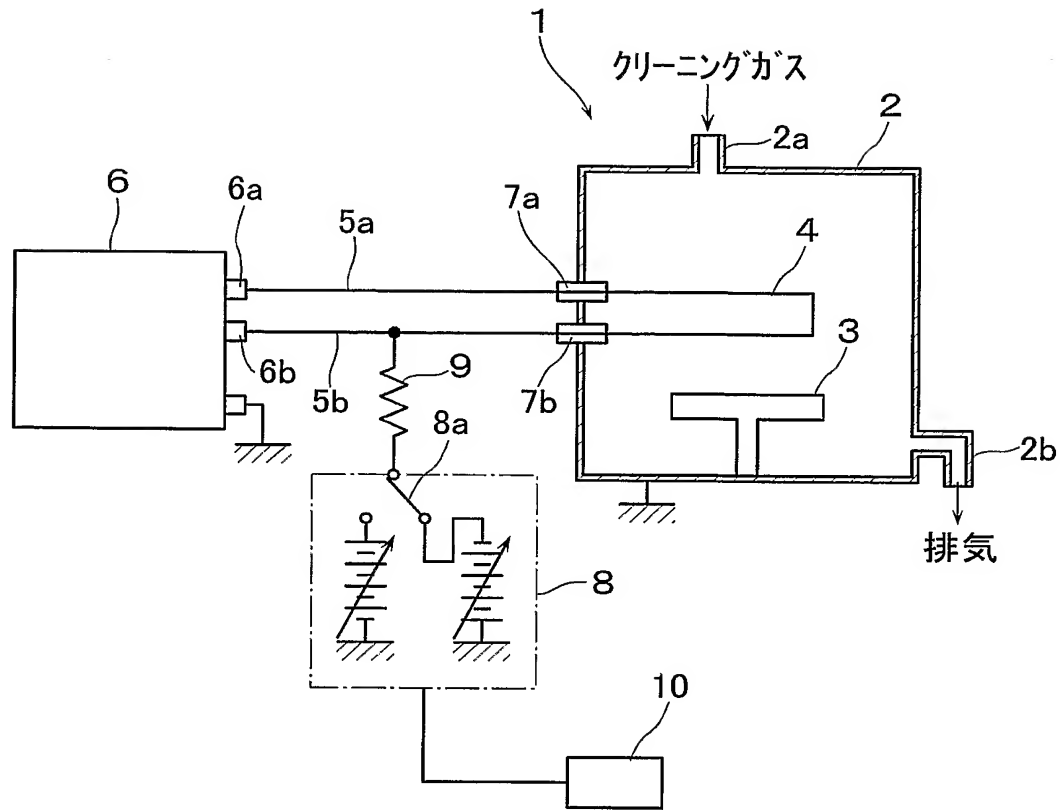
【図 5】本発明の実施形態 3 に係るクリーニング方法によってクリーニングを行う触媒 CVD 装置を示す概略構成図。

【符号の説明】

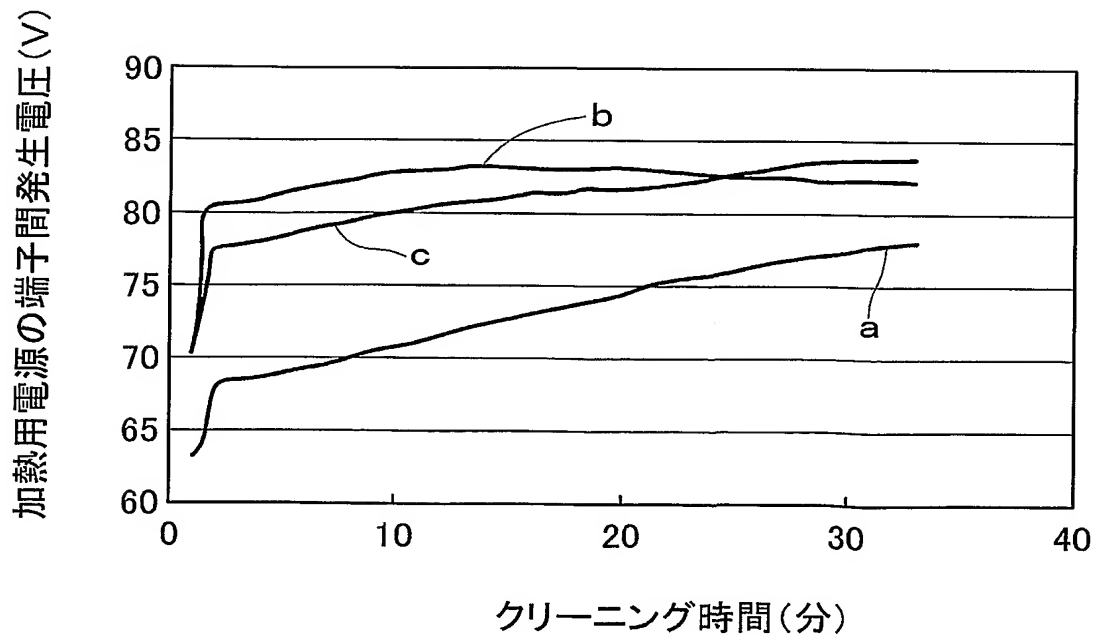
【0055】

- |      |               |
|------|---------------|
| 1、20 | 触媒 CVD 装置     |
| 2    | 反応容器          |
| 4    | 触媒体           |
| 6    | 加熱用電源         |
| 8    | 定電圧電源         |
| 10   | 制御装置          |
| 11   | クリーニングガス分解用容器 |

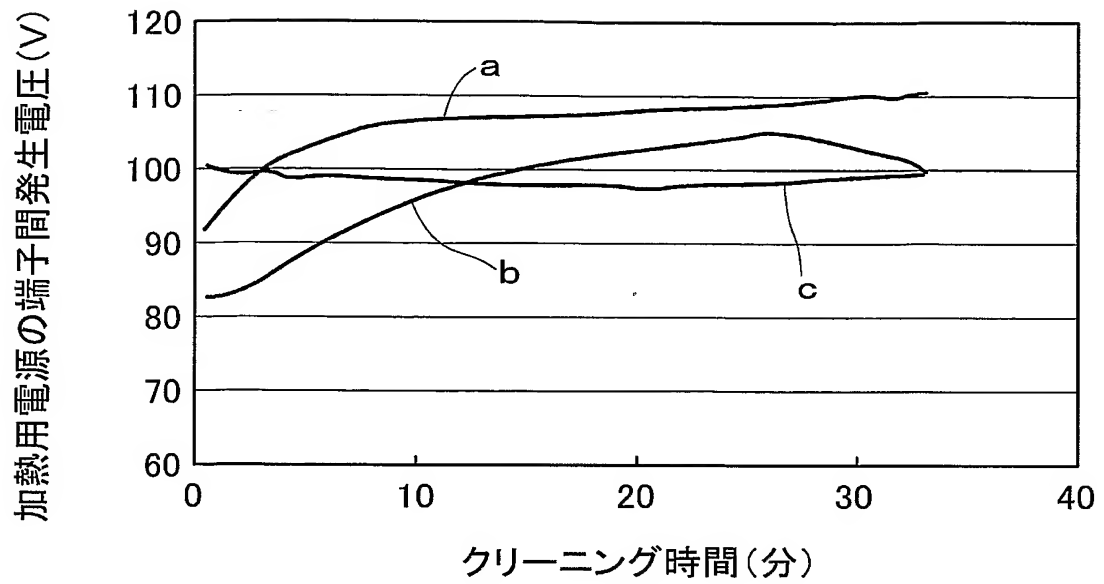
【書類名】 図面  
【図 1】



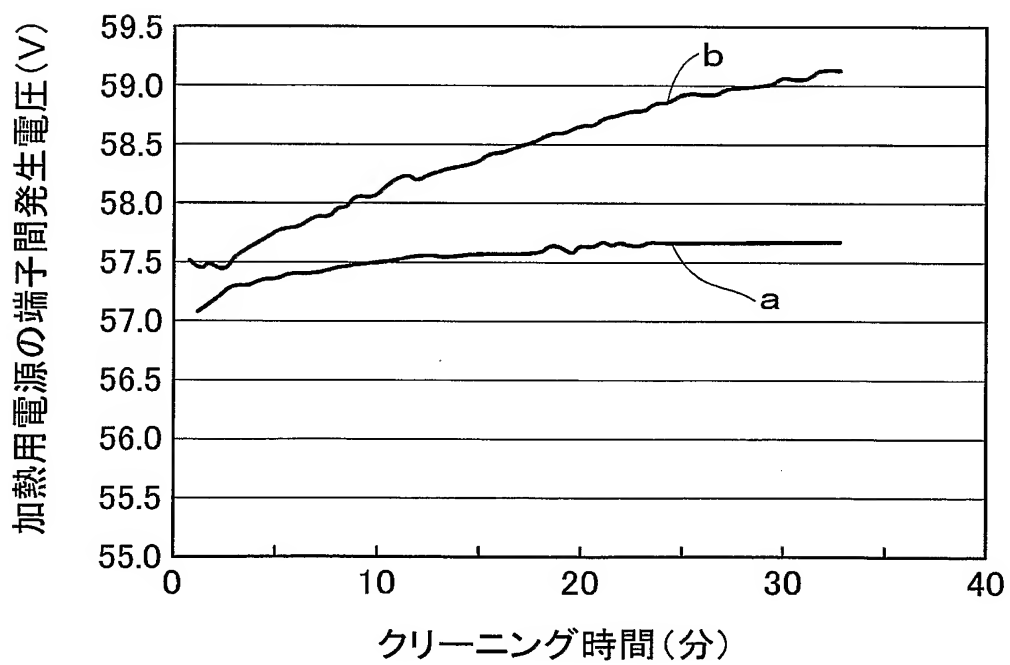
【図 2】



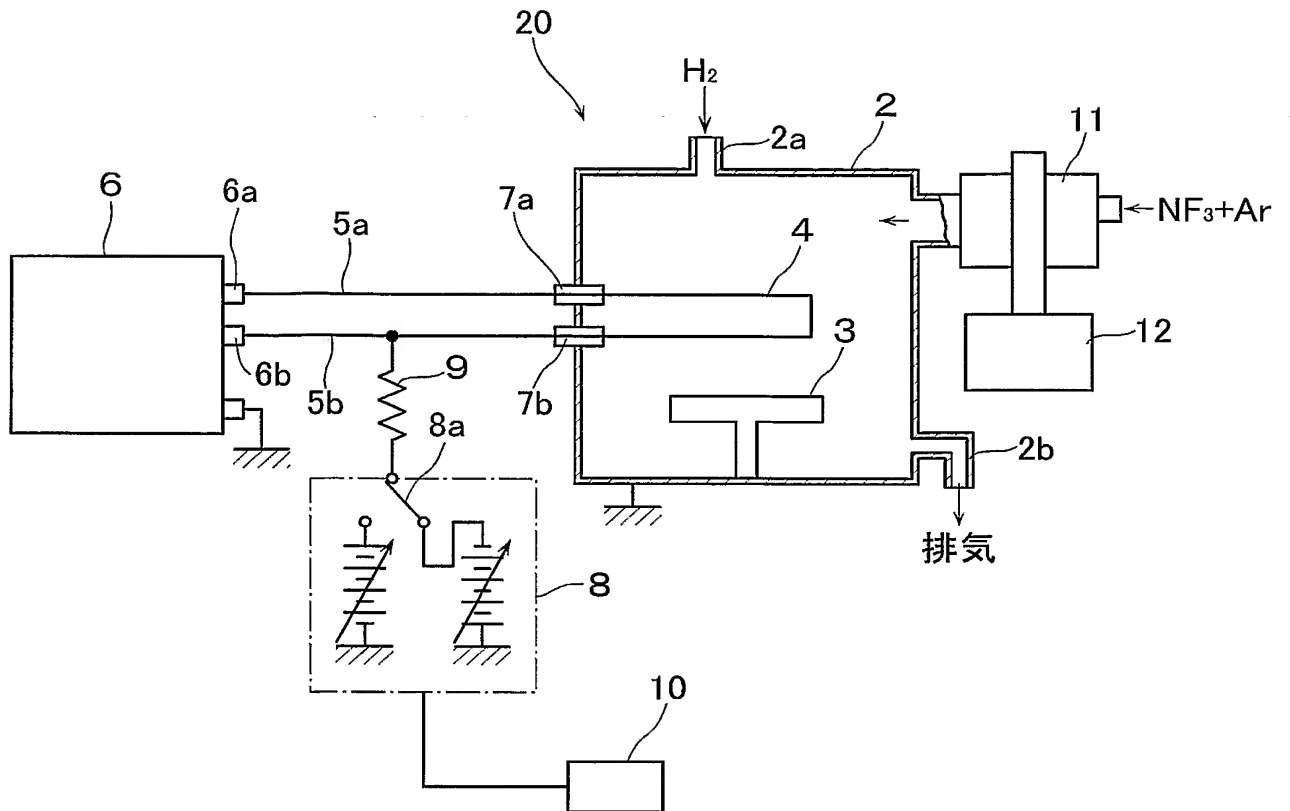
【図 3】



【図 4】



【図 5】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒体を 2 0 0 0℃以上に加熱することなく、かつクリーニングガスによる触媒体の腐食劣化を抑制して、良好なクリーニングを低コストで行うことができる触媒 C V D 装置のクリーニング方法及びその触媒 C V D 装置を提供する。

【解決手段】 加熱用電源 6 及び該加熱用電源 6 の各端子 6 a、6 b 間から反応容器 2 内の触媒体 4 に定電流を通電する導線 5 a、5 b を反応容器 2 と電氣的に絶縁した状態として、排気された反応容器 2 内にハロゲンを含むクリーニングガスを導入して加熱用電源 6 からの通電によって触媒体 4 を加熱し、この加熱によって生成された活性種を反応容器 2 内に付着している付着膜と反応させて該付着膜を除去する際に、加熱用電源 6 の導線 5 b に、定電圧電源 8 から適切な極性で適切な値の直流バイアス電圧を印加する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 6 7 1 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 3 1 4 6 4 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 7 月 1 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地

氏 名

株式会社アルバック